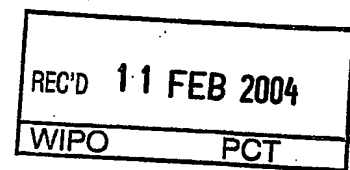




# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE



Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 22 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>5 NOV 2002</b> Révisé à l'INPI	
REMISE DES PIÈCES DATE <b>05 INPI PARIS</b>	
LIEU <b>0213832</b>	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	
DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>05 NOV. 2002</b>	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 02141	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Philippe DUBRUC RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 Aubervilliers	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b> Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale N° Date . / . / .	
ou demande de certificat d'utilité initiale N° Date . / . / .	
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° Date . / . / .	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE	
Pays ou organisation N° Date . / . / .	
Pays ou organisation N° Date . / . / .	
Pays ou organisation N° Date . / . / .	
<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR</b> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS	
Prénoms	
Forme juridique	
N° SIREN 3 . 8 . 0 . 2 . 9 . 3 . 0 . 6 . 8 !	
Code APE-NAF	
Adresse Rue Z.I. - 26, rue Chef de Baie	
Code postal et ville 17041 La Rochelle	
Pays France	
Nationalité Française	
N° de téléphone (facultatif)	
N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)	

REMISE DES PIÈCES DATE <b>75 INPI PARIS</b> LIEU <b>0213832</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		5 NOV 2000 Révisé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		R 02141	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>MANDATAIRE</b>			
Nom		DUBRUC	
Prénom		Philippe	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		1er janvier 2000	
Adresse	Rue	40, rue de la Haie-Coq	
	Code postal et ville	93306	Aubervilliers
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.09	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.53.56.54.10	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  Philippe DUBRUC		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>  M. ROCHET	

# MATERIAU TRANSFORMANT LA LUMIERE, NOTAMMENT POUR PAROIS DE SERRES, COMPRENANT COMME ADDITIF UN SILICATE DE BARYUM ET DE MAGNESIUM

5

La présente invention concerne un matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium.

10

Par « matériau transformant la lumière », on entend au sens de la présente description un matériau qui est notamment capable de transformer un rayonnement UV en lumière rouge. Le besoin en un tel matériau existe dans plusieurs domaines techniques.

15

Ainsi, les polymères et les verres minéraux sont largement utilisés pour la fabrication de parois pour serres pour l'agriculture. Ces polymères ou ces verres minéraux doivent répondre à des caractéristiques techniques spécifiques pour permettre une protection et un développement optimaux des cultures.

20

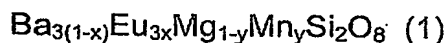
On recherche en particulier des matériaux qui permettent une utilisation la plus efficace possible des radiations solaires. On sait notamment que les radiations dans le domaine du rouge-orange c'est dire pour des longueurs d'onde entre environ 500nm et environ 700nm sont particulièrement utiles pour le développement des plantes, elles favorisent notamment la photosynthèse, alors que les radiations du domaine de l'ultra-violet ne sont pas absorbées par celles-ci.

25

L'objet de la présente invention est de fournir un matériau qui soit capable de transformer un rayonnement UV et notamment l'énergie solaire de la gamme des UV, en une lumière rouge, en particulier en une lumière qui soit plus facilement assimilable ou utilisable pour les plantes.

30

Dans ce but, le matériau transformant la lumière selon l'invention est du type comprenant une matrice et un additif et il est caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :



dans laquelle  $0 < x \leq 0,3$  et  $0 < y \leq 0,3$ .

35

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre et du dessin annexé dans lequel :

- la figure 1 est un graphe qui représente les spectres d'émission de deux additifs selon l'invention pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm;

- la figure 2 est un graphe qui représente le spectre d'excitation d'un additif selon l'invention pour une longueur d'onde d'émission de 623nm;

- la figure 3 est un graphe qui représente la variation d'intensité de l'absorption (1-R, R désignant l'intensité de reflexion diffuse) en fonction de la longueur d'onde pour un additif de l'invention, mesurée en mode synchrone à l'aide d'un spectrophotomètre équipé d'un monochromateur avant et d'un monochromateur arrière.

L'invention s'applique à tout type de matériau à base d'une matrice et d'un additif et qui, de par ses propriétés mécaniques et/ou optiques, est utilisé ou susceptible d'être utilisé dans une application dans laquelle on cherche à transformer un rayonnement UV en lumière rouge notamment ou bien à transformer les rayonnements UV en des rayonnements moins énergétiques.

La matrice de ce matériau est transparente à la lumière.

Cette matrice peut être une fibre, naturelle ou non, telle que la soie, la laine, le coton, le chanvre ou encore la viscose, le nylon, les polyamides, le polyester et leurs copolymères.

La matrice peut être aussi un verre minéral (silicate) ou organique.

La matrice peut encore être à base d'un polymère notamment de type thermoplastique.

A titre d'exemple de polymères thermoplastiques convenables pour l'invention on peut citer : les polycarbonates comme le poly[méthane bis(4-phényl) carbonate], le poly[1,1-éther bis(4-phényl) carbonate], le poly[diphénylméthane bis(4-phényl)carbonate], le poly[1,1-cyclohexane bis(4-phényl)carbonate] et les polymères de la même famille; les polyamides comme le poly(acide 4-amino butyrique), le poly(hexaméthylène adipamide), le poly(acide 6-aminohéxanoïque), le poly(m-xylylène adipamide), le poly(p-xylylène sébacamide), le poly(2,2,2-triméthyl hexaméthylène téréphtalamide), le poly(métaphénylène isophtalamide), le poly(p-phénylène téréphtalamide), et les polymères de la même famille; les polyesters comme le poly(éthylène azélate), le poly(éthylène-1,5-naphtalate, le poly(1,4-cyclohexane diméthylène téréphtalate), le poly(éthylène oxybenzoate), le poly(para-hydroxy benzoate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le poly(1,4-cyclohexylidène diméthylène téréphtalate), le polyéthylène téréphtalate, le polybutylène téréphtalate et les polymères de la même famille; les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle; le polyvinyle butyral, le chlorure de polyvinylidène, les copolymères éthylène- acétate de vinyle, et les polymères de la même famille; les polymères acryliques, les polyacrylates et leurs

copolymères comme l'acrylate de polyéthyle, le poly(n-butyl acrylate), le polyméthylméthacrylate, le polyéthyl méthacrylate, le poly(n-butyl méthacrylate), le poly(n-propyl méthacrylate), le polyacrylamide, le polyacrylonitrile, le poly(acide acrylique), les copolymères éthylène- acide

5 acrylique, les copolymères éthylène- alcool vinylique, les copolymères de l'acrylonitrile, les copolymères méthacrylate de méthyle -styrène, les copolymères éthylène-acrylate d'éthyle, les copolymères méthacrylate-butadiène-styrène, l'ABS, et les polymères de la même famille; les polyoléfines comme le poly(éthylène) basse densité, le poly(propylène) et en général les

10 alpha oléfines d'éthylènes et de propylène copolymérisées avec d'autres alpha oléfines telles que les 1-butène, et 1-hexènes qui peuvent être utilisées jusqu'à moins de 1%. D'autres comonomères utilisés peuvent être des oléfines cycliques telles que le 1,4-hexadiène, le cyclopentadiène et l'éthylidènenorbornène. Les copolymères peuvent aussi être un acide

15 carboxylique tel que l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique. On peut enfin mentionner le poly(éthylène) chloré basse densité, le poly(4-méthyl-1-pentène), le poly(éthylène), le poly(styrène).

Parmi ces polymères thermoplastiques, on préfère tout particulièrement les polyéthylènes dont les PEBD (polyéthylènes basse densité), les LLDPE

20 (polyéthylènes basse densité linéaires), les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le PVC (polychlorure de vinyle), le PET (polyéthylène téréphtalate), le polyméthylméthacrylate, les copolyoléfines telles que l'EVA (polyéthylène d'alcool vinylique ou éthylène vinyl acétate), les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate

25 Le polymère peut se présenter sous une forme rigide et d'une feuille ou d'une plaque de quelques millimètres d'épaisseur par exemple dans le cas du chlorure de polyvinyle, du méthacrylate de méthyle ou du polycarbonate. Il peut aussi se présenter sous forme d'un film de quelques dizaines de microns voire quelques microns à quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur par

30 exemple dans le cas des polyuréthanes, des copolymères éthylène-acétate de vinyle, des polyéthylènes à basse densité ou des copolymères éthylène-tétrafluoroéthylène ou du chlorure de polyvinyle.

Ces films, ces feuilles ou ces plaques peuvent constituer à eux seuls la matrice du matériau selon l'invention. Mais une constitution plus complexe

35 peut aussi être envisagée. Ainsi, le matériau de l'invention peut être déposé sur, ou associé avec un autre substrat, tel que les thermoplastiques décrits précédemment. Ce dépôt ou cette association peut se faire par les méthodes connues de coextrusion, lamination, enduction. Des structures multicouches

peuvent être formées d'une ou de plusieurs couches de matériau selon l'invention, associées par des couches de liant de coextrusion à une ou plusieurs autres couches d'un ou de plusieurs polymères thermoplastiques (par exemple le polyéthylène, le polychlorure de vinyle) le ou lesquels peuvent  
 5 constituer un élément support, majoritaire dans la constitution du film. Les films ainsi obtenus peuvent être monoétirés, biétirés selon les techniques connues de transformation des thermoplastiques. Les feuilles ou les plaques peuvent être découpées, thermoformées, estampées afin de leur donner la forme voulue.

10 Le matériau de l'invention peut aussi se présenter sous la forme d'une matrice à base d'un vernis ou d'un latex, cette matrice pouvant être déposée en revêtement sur un substrat organique ou minéral comme un verre.

Par vernis on entend les formulations ou compositions transparentes désignées habituellement par ce terme dans le domaine technique des  
 15 peintures et qui sont par exemple à base de résines du type résines alkydes, acryliques, vinyliques, aminoplastes, phénoliques, époxy, silicones, cellulosiques ou nitrocellulosiques, polyuréthanes.

On entend par latex les dispersions aqueuses de particules de polymères issu de procédés classiques de (co)polymérisation en émulsion de monomères  
 20 organiques polymérisables.

Ces monomères organiques peuvent être choisis par exemple parmi les (méth)acrylate d'alkyle, les esters alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les esters et les hemi-esters d'acides polycarboxyliques alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les halogénures vinyliques; les vinyl aromatiques;  
 25 les diènes aliphatiques conjugués; les nitriles alpha, beta-éthyléniquement insaturés; les latex polyacétate de vinyle, les isocyanates, les polyols.

Selon l'invention, le matériau tel que décrit ci-dessus contient à titre d'additif un silicate de baryum et de magnésium, dopé avec de l'euprium, qui peut être considéré en substitution partielle du baryum, et avec du  
 30 manganèse, qui peut être considéré en substitution partielle du magnésium, ce silicate répondant à la formule (1) qui a été donnée plus haut.

Cet additif a pour propriété d'émettre notamment dans le rouge avec un bon rendement lorsqu'il est soumis à une excitation UV ou proche UV (UVA), c'est à dire dans une gamme de longueur d'onde comprise entre 370nm et  
 35 400nm.

Selon un premier mode de réalisation, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle  $0,0001 \leq x \leq 0,25$  et  $0,0001 \leq y \leq 0,25$ .

Selon un autre mode de réalisation plus particulier, le composé répond à la formule (1) précitée dans laquelle  $0,01 \leq x \leq 0,25$  et  $0,01 \leq y \leq 0,25$ .

On peut noter qu'il est avantageux d'avoir une concentration en europium dans le composé d'au moins 0,01% pour obtenir une émission de meilleure intensité. Il est aussi avantageux d'avoir une concentration en europium et en manganèse d'au plus 25% afin de limiter au maximum des phénomènes d'auto-extinction gênants. Les pourcentages indiqués ci-dessus correspondent aux taux de substitution en mole des ions dopants  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  respectivement aux ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

Selon un autre mode de réalisation préféré, le composé de formule (1) vérifie les valeurs de x et y suivantes :  $0,01 \leq x \leq 0,03$  et  $0,04 \leq y \leq 0,06$ . Pour ces valeurs de x et de y l'intensité d'émission est la plus importante.

La quantité de silicate dans le matériau peut être comprise notamment entre 0,01% et 10% en masse par rapport à la masse totale du matériau, plus particulièrement entre 0,1% et 1%.

Alors qu'un silicate de baryum et de magnésium dopé à l'euporium émet, dans le bleu, la présence de manganèse comme dopant permet d'orienter l'émission de ce composé vers le rouge. Il est possible de régler la colorimétrie de l'émission de l'additif de l'invention en faisant varier le rapport Eu/Mn.

Par ailleurs, l'additif de l'invention présente une capacité d'absorption des UV ce qui lui permet d'assurer aussi une fonction anti-UV et donc de protéger contre les UV les matériaux dans lesquels il est incorporé.

Le silicate utilisé pour l'invention se prépare généralement par une réaction à l'état solide à haute température.

Comme produit de départ, on peut utiliser directement les oxydes des métaux requis ou des composés organiques ou minéraux susceptibles de former ces oxydes par chauffage comme les carbonates, oxalates, hydroxydes, acétates, nitrates, borates desdits métaux.

On forme un mélange intime aux concentrations appropriées de tous les produits de départ à l'état finement divisé.

On peut également envisager de préparer un mélange de départ par co-précipitation à partir de solutions des précurseurs des oxydes désirés, par exemple en milieu aqueux.

Le mélange des produits de départ est ensuite chauffé au moins une fois pendant une période comprise entre une heure et une centaine d'heures environ, à une température située entre environ 500°C et environ 1600°C; il est préférable d'effectuer le chauffage au moins en partie sous une



atmosphère réductrice (hydrogène dans l'argon par exemple) pour porter totalement l'euporium à l'état divalent.

Il n'y a pas de limitation à la forme, la morphologie, la granulométrie moyenne ou la répartition de granulométrie des silicates ainsi obtenus. Ces produits peuvent être broyés, micronisés, tamisés et traités en surface, notamment par des additifs organiques, pour en faciliter la compatibilité ou la dispersion dans le milieu d'application.

Le matériau de l'invention, outre la matrice à base des éléments décrits précédemment comme la fibre, le polymère, le vernis ou le latex, et le composé à base de silicate de baryum et de magnésium précité, peut également comprendre, de manière connue, d'autres additifs, tels que par exemple des stabilisants, des plastifiants, des ignifugeants, des colorants, des azurants optiques, des lubrifiants, des agents anti-collage (anti-blocking), des agents matifiants, des agents de mise en œuvre, des élastomères ou des composition d'élastomères (par exemple des copolymères acryliques ou des copolymères de méthacrylate butadiène styrène) permettant d'améliorer la souplesse ou la résistance mécanique des films ou des feuilles, des agents d'adhésion (par exemple des polyoléfines greffées par de l'anhydride maléique permettant l'adhésion sur du polyamide), des agents dispersants permettant une meilleure répartition du silicate dans le matériau ou tout autre additif nécessaire à la réalisation de structure de films thermoplastique multicouches notamment ceux connus et souvent utilisés pour la réalisation de film pour serre (par exemple anti-goutte, anti buée) ou bien encore des catalyseurs. Cette liste n'a aucun caractère limitatif.

Toute méthode permettant d'obtenir une dispersion du silicate de formule (1) dans une matrice et notamment dans un composé macromoléculaire du type des polymères, latex et vernis précités peut être utilisée pour réaliser le matériau de l'invention. Notamment, un premier procédé consiste à mélanger le silicate et les autres additifs précités dans un composé thermoplastique sous forme fondue et à éventuellement soumettre le mélange à un cisaillement important, par exemple dans un dispositif d'extrusion bi-vis, afin de réaliser une bonne dispersion. Un autre procédé consiste à mélanger le ou les additifs à disperser aux monomères dans le milieu de polymérisation, puis à effectuer la polymérisation. Un autre procédé consiste à mélanger à un polymère thermoplastique sous forme fondue, un mélange concentré d'un polymère thermoplastique et d'additifs dispersés, préparé par exemple selon l'un des procédés décrits précédemment.

Le silicate peut être introduit dans le milieu de synthèse du composé macromoléculaire, ou dans un polymère thermoplastique fondu sous une forme quelconque. Il peut par exemple être introduit sous forme d'une poudre solide ou sous forme d'une dispersion dans de l'eau ou dans un dispersant organique.

Un procédé adapté aux vernis ou aux latex consiste à disperser directement le composé silicate sous forme de poudre dans le latex ou le vernis, par exemple par agitation, ou bien à préparer un concentré de poudre en milieu liquide ou pâteux lequel est ensuite ajouté au vernis ou au latex. Le concentré peut être préparé dans un milieu aqueux ou solvant, avec éventuellement des tensioactifs, des polymères hydrosolubles ou hydrophobes ou bien encore comportant des extrémités hydrophiles et hydrophobes, polaires ou non, nécessaires à la stabilisation du mélange pour en éviter la décantation. Il n'y a pas de limitation aux additifs qui peuvent entrer dans la composition du concentré.

Le matériau de l'invention peut être tout particulièrement utilisé dans la fabrication ou dans la construction des parois de serres. Le terme « serre » doit être compris ici au sens large comme couvrant tout type d'abris utilisés dans l'agriculture pour la protection et le développement des cultures. Par exemple, il peut s'agir des serres et grand tunnels plastiques, des serres en verre, des grands abris, des semi forçages, des bâches à plat, des paillages etc tels que décrits dans la brochure éditée par le CIPA (Congrès International du Plastique dans l'Agriculture) 65 rue de Prony, Paris, « L'évolution de la plasticulture dans le Monde » par Jean-Pierre Jouët.

L'invention concerne donc des parois pour serres qui comprennent un matériau tel que décrit ci-dessus.

Le matériau de l'invention peut aussi être utilisé dans la fabrication de tissus pour vêtements, dans la construction de bâtiments ou abris, dans l'industrie automobile, dans la fabrication de matériaux utilisables dans les biotechnologies.

Des exemples vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  : 2%  $\text{Eu}^{2+}$ , 5%  $\text{Mn}^{2+}$  et correspondant à la formule  $\text{Ba}_{2,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Mg}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{Si}_2\text{O}_8$  (les pourcentages indiqués pour les ions dopants correspondent aux taux de substitution en mole des ions  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$  respectivement aux ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ). On procède par voie solide en

mélangeant les oxydes  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans des proportions stoechiométriques. 0,4 mole de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est ajoutée au mélange en tant que flux.

<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
$\text{BaCO}_3$	1,8629 g
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,0339 g
$(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,2963 g
$\text{MnCO}_3$	0,0185 g
$\text{SiO}_2$	0,3858 g
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,0687 g

5

Ces produits de départ sont mélangés de façon homogène par broyage; le mélange, placé dans un creuset en alumine, est introduit dans un four où il subit deux traitements thermiques. Un premier traitement thermique est effectué à 600 °C pendant 4 heures à l'air. Le mélange, de couleur grise, est alors broyé puis replacé au four dans un creuset en alumine. Après une purge de 4 heures du four avec un mélange  $\text{Ar}/\text{H}_2$  10 %, le mélange est chauffé 4 heures à 1200 °C dans cette atmosphère réductrice. Une rampe de montée et de descente en température de 360 °C/h est employée. Le produit obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche.

15

## EXEMPLE 2

Cet exemple concerne la préparation d'un composé répondant à la composition  $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$  : 2%  $\text{Eu}^{2+}$ , 20%  $\text{Mn}^{2+}$  et correspondant à la formule  $\text{Ba}_{2,94}\text{Eu}_{0,06}\text{Mg}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_8$ . On procède comme dans l'exemple 1, par voie solide, en mélangeant les oxydes  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3$  et  $\text{SiO}_2$  dans des proportions stoechiométriques. 0,4 mole de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  est ajoutée au mélange en tant que flux.

20

<u>Produits de départ</u>	<u>Quantités mises en œuvre</u>
$\text{BaCO}_3$	1,8629 g
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	0,0339 g
$(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,2492 g
$\text{MnCO}_3$	0,0740 g
$\text{SiO}_2$	0,3858 g
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0,0687 g

Le mode opératoire est ensuite identique à celui de l'exemple 1.

Les courbes de la figure 1 donnent, pour les composés ainsi obtenus, le spectre d'émission pour une longueur d'onde d'excitation de 370nm. On voit donc qu'en réponse à une excitation dans le domaine des UV, les composés émettent dans le rouge (pic vers 625nm).

Le spectre d'excitation du composé de l'exemple 1, pour la longueur d'onde d'émission 623 nm, est représenté à la figure 2. Il apparaît de cette figure que le rendement maximum est atteint pour une longueur d'onde de 350nm. Entre 350nm et 400nm le rendement relatif varie entre 100% et 78%.

La figure 3 est un graphe, réalisé en mode synchrone, qui représente la variation d'intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde du composé de l'exemple 1. Ce graphe fait bien apparaître la capacité d'absorption des UV du composé puisque l'intensité de réflexion est pratiquement nulle pour une longueur d'onde inférieure à environ 425nm.

### EXEMPLE 3

Cet exemple illustre l'utilisation dans un film polymère d'un additif selon l'invention.

Le produit obtenu à l'exemple 1 est étuvé pendant 12h à 90°C. Il est ensuite mélangé en mélangeur cube pendant 10 minutes avec du PEBD Lacqtène 1020FN24, du PEG 400 (agent collant) et un antioxydant Irganox B225. Les formulations mises en œuvre sont les suivantes :

PEBD Lacqtène 1020FN24	1495,5g
Silicate exemple 1	1,5g
Irganox B225 (0,1%)	1,5g
PEG 400 (0,1%)	1,5g
Total	1500g

La mise en œuvre est réalisée sur une extrudeuse double vis ZSK30 sur laquelle est adaptée une filière plate de 30cm de largeur et d'ouverture réglable ainsi qu'une machine de film cast permettant d'étirer le film en sortie d'extrudeuse afin de l'amener à l'épaisseur de 100µm.

La température dans l'extrudeuse et dans la filière pour film est de 180°C. La température à l'entrée de la machine film cast est de 70°C. Les autres conditions sont les suivantes :

vitesse vis	débit trémie	vitesse cylindres	couple bivis	pression sortie filière
96tpm	4kg/h	2,3m/min	6,3A	49bars

Le film obtenu émet une couleur pourpre lorsqu'il est soumis à un éclairage d'une longueur d'onde de 370nm.

## REVENDICATIONS

- 5 1- Matériau transformant la lumière du type comprenant une matrice et un additif, caractérisé en ce qu'il comprend à titre d'additif un composé de formule :
- $$\text{Ba}_{3(1-x)}\text{Eu}_{3x}\text{Mg}_{1-y}\text{Mn}_y\text{Si}_2\text{O}_8 \quad (1)$$
- dans laquelle  $0 < x \leq 0,3$  et  $0 < y \leq 0,3$ .
- 10 2- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un polymère.
- 15 3- Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice est à base d'un vernis ou d'un latex.
- 20 4- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle  $0,0001 \leq x \leq 0,25$  et  $0,0001 \leq y \leq 0,25$ .
- 5- Matériau selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un composé de formule (1) précitée dans laquelle  $0,01 \leq x \leq 0,03$  et  $0,04 \leq y \leq 0,06$ .
- 25 6- Matériau selon l'une des revendications 2 et 4 à 5, caractérisé en ce la matrice est à base d'un polymère choisi dans le groupe comprenant les polyéthylènes basse densité, les polyéthylènes basse densité linéaires, les polyéthylènes obtenus par synthèse métallocène, le polychlorure de vinyle, le polyéthylène téréphtalate, le polystyrène, le polyméthylméthacrylate, le
- 30 polyéthylène d'alcool vinylique, les mélanges et copolymères à base de ces (co)polymères, le polycarbonate.
- 7- Parois de serre, caractérisée en ce qu'elle comprend un matériau selon l'une des revendications précédentes.

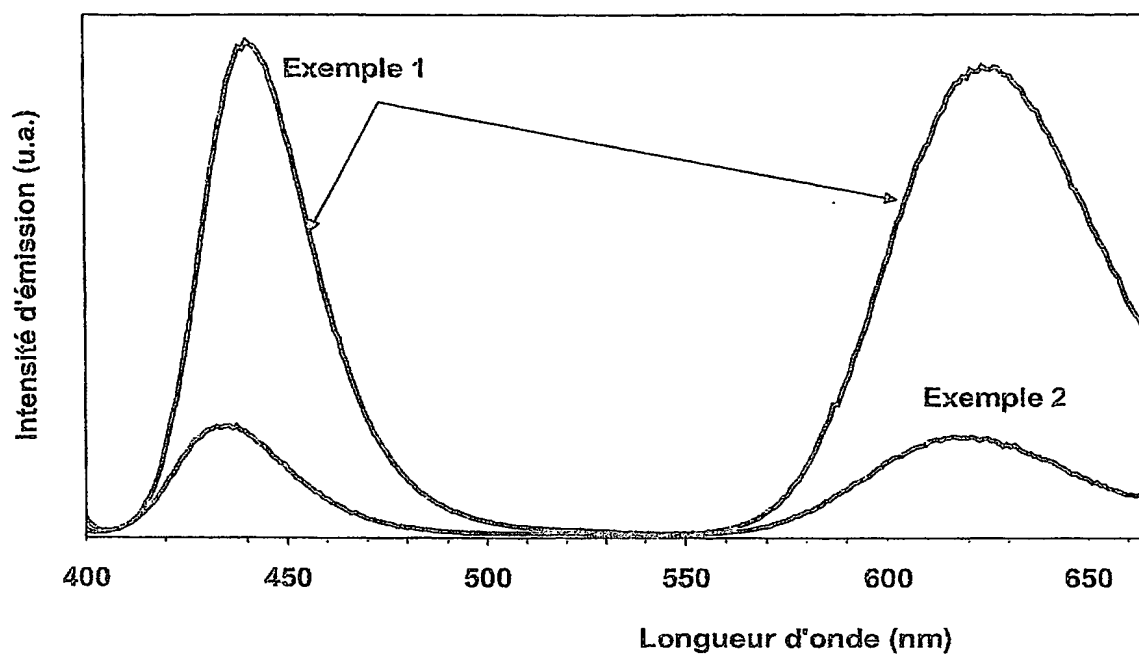


Figure 1

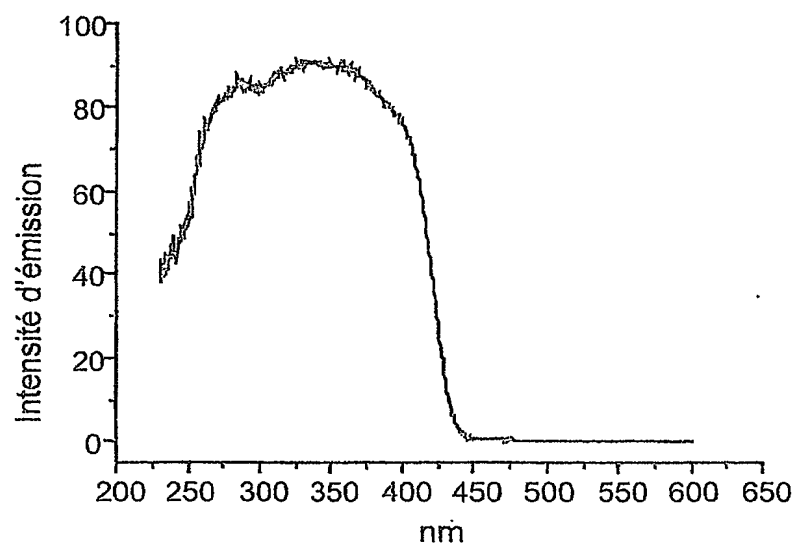


Figure 2

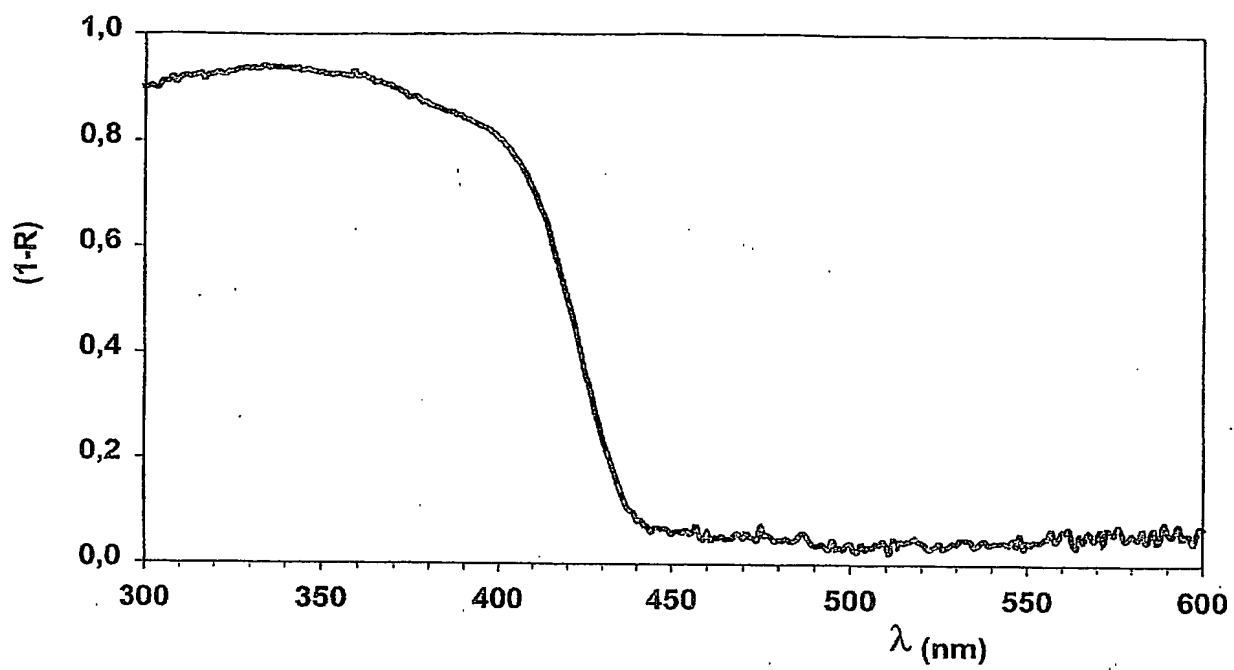


Figure 3





DÉPARTEMENT DES BREVETS

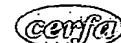
26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété Intellectuelle - Livre VI



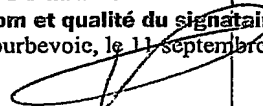
N° 11 235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02141	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 13832	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS - Z.I. - 26, rue Chef de Baie- 17041 La Rochelle (France)			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BLANC	
Prénoms		Wilfried	
Adresse	Rue	14, avenue Boylesve	
	Code postal et ville	06100	Nice
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CEINTREY	
Prénoms		Claude	
Adresse	Rue	17, Chemin de l'Auberderie	
	Code postal et ville	78160	Marly-le-Roi
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		FOUASSIER	
Prénoms		Claude	
Adresse	Rue	12, rue de la Chênaie	
	Code postal et ville	33170	Gratignan
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Courbevoie, le 11 septembre 2003  Philippe DUBRUC			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02141	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 13832	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Matériau transformant la lumière, notamment pour parois de serres, comprenant comme additif un silicate de baryum et de magnésium			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA ELECTRONICS AND CATALYSIS - Z.I. - 26, rue Chef de Baie- 17041 La Rochelle (France)			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		LE MERCIER	
Prénoms		Thierry	
Adresse	Rue	53 bis, boulevard Arago	
	Code postal et ville	75013	Paris
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) Courbevoie le 11 septembre 2003  Philippe DUBRUC			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**